

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑮ 特許出願公開

⑰ 公開特許公報 (A)

昭62-257968

⑯ Int.Cl.

C 08 L 101/00
C 08 K 3/08
C 08 L 79/00

識別記号

L S Y
K A B
L Q Z

府内整理番号

A-7445-4J
B-6845-4J
C-2102-4J

⑮ 公開 昭和62年(1987)11月10日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑯ 発明の名称 高電導性重合体組成物の製造方法

⑰ 特 願 昭61-100854

⑰ 出 願 昭61(1986)5月2日

⑰ 発明者 池崎 隆 東京都大田区多摩川2-24-25 昭和電工株式会社総合技術研究所内

⑰ 発明者 吉良 正明 東京都大田区多摩川2-24-25 昭和電工株式会社総合技術研究所内

⑰ 発明者 山本 敏 東京都大田区多摩川2-24-25 昭和電工株式会社総合技術研究所内

⑰ 発明者 村越 佳彦 東京都大田区多摩川2-24-25 昭和電工株式会社総合技術研究所内

⑰ 出願人 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号

⑰ 出願人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

⑰ 代理人 弁理士 菊地 精一

明細書

3. 発明の詳細な説明

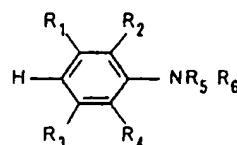
(産業上の利用分野)

本発明は、高電導性重合体組成物の製造方法に関するもので、更に詳しくは、導電性材料および熱可塑性重合体粉末の存在下にアニリン系モノマーを重合させることを特徴とする高電導性重合体組成物の製造方法に関するものである。

(従来の技術)

アニリン系重合体を製造する方法としては、電気化学的に陽極酸化して製造する方法（電気化学的重合方法）と化学重合により製造する方法（化学的重合方法）とが知られている。前者の方法によれば、通常アニリン系重合体は膜状物で得られるが、後者の方法の場合にはアニリン系重合体は粉末状で得られる。

現在、アニリン系重合体の製造方法としては、主として前者の電気化学的重合方法が利用されているが、生産性が化学的重合方法よりも劣る欠点を有している。従って、収率よくアニリン系重合体を製造するためには化学的重合方法が望ましい。



(但し、式中 $R_1 \sim R_6$ は同一でも異なってもよく、ハロゲン、水素原子、アミノ基、ニトロ基、炭素数が10以下のアルキル基、炭素数が10以下のアルコキシ基、アリル基または炭素数が6～10のアリール基を示す。)

で表わされるアニリン系モノマーを導電性材料および熱可塑性重合体粉末の存在下で重合させることを特徴とする高電導性重合体組成物の製造方法。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、従来よりアニリン系重合体は、不溶不融のため成形性が悪く、冷間加工を必要とし、そのため粒子間の接着性が悪く、得られる成形体は脆いという問題があった。また、アニリン系重合体の電導性を上げるために、アニリン系重合体へ金属性粉、金属繊維、カーボンブラック、炭素繊維、黒鉛等の導電性材料を添加すると、粒子間の接着性が更に悪くなり、そのため成形体の機械的強度は低下するという欠点があった。

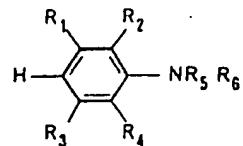
従って、本発明は、成形性および機械的強度の良好な高電導性重合体組成物の製造方法を提供することを目的とする。

(問題点を解決するための手段)

記
本発明者らは、上記問題点を解決するために種々検討した結果、導電性材料および熱可塑性重合体粉末の存在下にアニリン系モノマーを重合することにより、前記目的が極めて有効に達せられ、成形性および機械的強度の良好な高電導性重合体組成物が得られることを見出し、本発明を完成す

るに至ったものである。

即ち、本発明に従えば、一般式



(但し、式中 $R_1 \sim R_6$ は同一でも異なってもよく、ハロゲン、水素原子、アミノ基、ニトロ基、炭素数が10以下のアルキル基、炭素数が10以下のアルコキシ基、アリル基または炭素数が6～10のアリール基を示す。)

で表わされるアニリン系モノマーを導電性材料および熱可塑性重合体粉末の存在下で重合させることを特徴とする高電導性重合体組成物の製造方法が提供される。

本発明において使用される前記一般式で表わされるアニリン系モノマーの代表例としては、アニリン、2-メトキシアニリン、3-メトキシアニリン、2, 3-ジメトキシアニリン、2, 3, 5-トリメトキシアニリン、2, 3-ジメチルアニリン、2, 3, 5, 6-テトラメチルアニリン、2-メチルアニリン、2-アミノアニリン、2-ニトロアニリン、N-メチルアニリン、ジフェニルアミン、N, N-ジメチルアニリン、トリフェニルアミン等があげられるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

本発明において使用される導電性材料としては、例えばニッケル、銅、アルミニウム、鉄、ステンレス等の金属の微粉、繊維および網、またはカーボンブラック、炭素繊維、黒鉛等の如き炭素およびそれらの混合物をあげることができる。

また、本発明における熱可塑性重合体粉末としては、重合溶媒に実質的に不溶であり、かつ軟化点または融点が200℃以下の重合体または共重合体が用いられる。軟化点または融点が200℃を超

す重合体または共重合体を使用すると、生成した高電導性重合体組成物の熱成形温度を高くする必要が生じ好ましくない。このような熱可塑性重合体の代表例としては、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体等のポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネートをあげることができる。

アニリン系モノマーと、導電性材料および熱可塑性重合体粉末との使用割合は、アニリン系モノマー、導電性材料および熱可塑性重合体粉末の合計量を100重量%とした場合、アニリン系モノマー98～40重量%に対して導電性材料1～59重量%熱可塑性重合体粉末1～59重量%であり、好ましくはアニリン系モノマー95～70重量%に対して導電性材料2～28重量%、熱可塑性重合体粉末2～28重量%であることが望ましい。導電性材料の使用割合が1重量%未満では電導度の改善効果がみられず、59重量%を超過するとアニリン系重合体本来の特長が失なわれる。熱可塑性樹脂の使用割合

AVAILABLE COPY

特開昭62-257968(3)

が1重量%未満では成形性の改善効果が十分発揮されず、59重量%を超えると電導度の低下をおこす。

アニリン系モノマーと導電性材料および熱可塑性重合体粉末は、重合時に別々に配合してもよく、また重合反応を行なう前に予め混合しておいてよい。

アニリン系モノマーを導電性材料および熱可塑性重合体粉末の存在下に重合させるに就して使用される重合触媒および重合溶媒、重合の制御法、後処理法については本製造法固有の制限はなく、従来公知のすべての方法を適用することができる。

本発明の高電導性重合体組成物の代表的な製造方法としては、アニリン系モノマーを導電性材料および熱可塑性重合体粉末の存在下、塩酸酸性水溶液中で過硫酸アンモニウムを酸化剤に用いて重合させる方法をあげることができる。

(発明の効果)

本発明の方法によって得られる高電導性重合体組成物は、アニリン系重合体と導電性材料および

熱可塑性重合体粉末の単なる機械的混合による組成物に比較して、混合性が極めて良好であり、電導度、成形性および機械的強度にすぐれている。本発明の高電導性重合体組成物は、電池電極材料またはコンデンサー材料として有用である。

(実施例)

以下、実施例および比較例をあげて本発明を更に詳細に説明する。なお、各例における成形体の物性値は表に示した。

実施例1

搅拌機を備えた1ℓの三つロフラスコに、1N-塩酸水溶液500ml、アニリン20g(0.22モル)、ケッテンブラック2.0g、密度0.93g/cm³、MFR8.0g/10分の直鎖状低密度ポリエチレン粉末4.0gを仕込み、40℃の温度で十分搅拌しながら過硫酸アンモニウム66.7g(0.29モル)を加えて4時間重合を行なった。

次いで、系中にアンモニア水を加えて中和後、沪過し、500mlの水で3回洗浄してから80℃で減圧乾燥して、24gの電導性重合体組成物を得た。

得られた重合体組成物中のケッテンブラックの割合は8重量%、直鎖状低密度ポリエチレンの割合は17重量%であった。この電導性重合体組成物を圧力100kg/cm²、温度100℃で熱プレスして厚さが1mmの成形体を作製した。

実施例2

実施例1において、アニリンの代わりにN-メチルアニリンを使用し、ケッテンブラックの代わりに鋼粉末を使用し、直鎖状低密度ポリエチレン粉末の代わりにエチレン-プロピレン共重合体(プロピレンユニットが35モル%、MFR2.0g/10分)を使用した以外は、実施例1と同様に重合および後処理を行なって、24gの重合体組成物を得た。得られた重合体組成物中の鋼粉末の割合は8重量%、エチレン-プロピレン共重合体の割合は17重量%であった。

比較例1

実施例1でケッテンブラックおよび直鎖状低密度ポリエチレンを使用しなかった以外は、実施例1と同様に重合および後処理を行なって19gの

粉末状ポリアニリンを得た。この粉末状ポリアニリン9.0g、ケッテンブラック1.0g、直鎖状低密度ポリエチレン(実施例1と同製品)2.0gとを乳鉢中で混合して電導性重合体組成物を得た。この組成物を実施例1と同様な方法で加熱加圧して成形体を作製した。なお、電導性重合体組成物中のケッテンブラックの割合は8重量%、直鎖状低密度ポリエチレンの割合は17重量%であった。

比較例2

比較例1でケッテンブラックの代わりに鋼粉末1.0gを使用し、直鎖状ポリエチレンの代わりにエチレン-プロピレン共重合体(実施例2と同製品)2.0gを使用した以外は比較例1と同様の方法で成形体を作製した。

BEST AVAILABLE COPY

表

	折り曲げ強度 (kg/cm ²)	電気伝導度 (s/cm)
実施例1	125	2.5×10^{-3}
実施例2	115	1.3×10^{-3}
比較例1	90	1.1×10^{-3}
比較例2	80	8.7×10^{-5}

注) 折り曲げ強度: 成形体から長さ4cm、巾1cmのシートを切り出し、
公知の折り曲げ強度測定法で測定
電気伝導度: 四端子法にて測定

特許出願人 昭和电工株式会社
株式会社 日立製作所

代理人 弁理士 菊地精一

PUB-NO: JP362257968A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 62257968 A

TITLE: PRODUCTION OF HIGHLY ELECTRICALLY CONDUCTIVE POLYMER COMPOSITION

PUBN-DATE: November 10, 1987

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

IKEZAKI, TAKASHI

KIRA, MASAAKI

YAMAMOTO, SATOSHI

MURAKOSHI, YOSHIHIKO

US-CL-CURRENT: 252/511

INT-CL (IPC): C08L 101/00; C08K 3/08; C08L 79/00

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain in high yield the titled polymer composition outstanding in formability and mechanical strength, by polymerization of an aniline-based monomer in the presence of electrically conductive material and thermoplastic polymer powder.

CONSTITUTION: The objective composition can be obtained by polymerization, in the presence of (A) 1~59(pref. 2~28)wt% of an electrically conductive material such as in the form of metallic fine powder or fiber (e.g. of nickel, copper, aluminum) or carbon black, and (B) 1~59(pref. 2~28)wt% of thermoplastic polymer powder insoluble to the polymerization solvent to be used with a softening or melting point <200°C (e.g. of low-density polyethylene, high-density polyethylene), of (C) 98~40(pref. 95~70)wt% of an aniline-based monomer of formula (R1~R6 are each H, halogen, amino, nitro, <10C-alkyl, etc.) in, e.g. an aqueous solution acidified with hydrochloric acid, using, as an oxidizing agent, ammonium persulfate.

DERWENT-ACC-NO: 1987-353245

DERWENT-WEEK: 198750

COPYRIGHT 2001 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: mfg. highly electroconductive polymer compsn. - by polymerising aniline-based monomer in presence of electroconductive material and thermoplastic polymer powder

PRIORITY-DATA: 1986JP-0100854 (May 2, 1986)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 62257968 A	November 10, 1987	N/A	004	N/A

INT-CL (IPC): C08K 3/08; C08L 79/00; C08L 101/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP62257968A

BASIC-ABSTRACT:

Method comprises polymerising aniline-based monomer of formula (I), in presence of an electroconductive material and thermoplastic polymer powder. In (I), R1-R6 = halogen, H, amino, nitro, alkyl (1-10C), alkoxy (1-10C), aryl, etc.

Aniline-based monomer is e.g. aniline, 2-methoxy aniline, triphenyl-amine, etc. Amt used is 98 - 40 wt% (pref. 95 - 70). Electroconductive material is Ni, Cu, Al, Fe, s/s powder, fibre and net, or carbon black, carbon fibre, graphite, etc. Amt: 1 - 5 (pref 2-28) wt%. Polymer powder is polymer of copolymer of m.pt. below 200 deg C. LDPE, HDPE, LLDPE, PP, EP copolymer, polyamide, polyester, polycarbonate, etc. Amt: 1-59 (pref. 2-28)%.